

聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料制备及性能

俞秋燕, 严灵芝, 刘翔, 傅天翔, 张萍, 高德
(浙江大学宁波理工学院, 宁波 315100)

摘要: **目的** 通过乙酸、高氯酸、乙酸酐等对纳米纤维素(NCC)进行乙酰化改性,再通过溶液浇铸法制备聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料(PLA/mNCC)。**方法** 采用紫外可见分光光度计对PLA/mNCC进行透明性测试及透光率分析;采用FE-SEM电镜观察mNCC在复合材料中的形貌;采用动态热机械分析仪进行动态热力学分析。**结果** 与mNCC相比,NCC在PLA基体中的分散性更好。当mNCC质量分数小于4%时,可较均匀地分散在聚乳酸基体中,但随着mNCC含量的增加,团聚现象明显;PLA/mNCC的储能模量随着mNCC含量的增加而提高,但是mNCC的加入对材料玻璃化转变温度的影响非常小。**结论** 为改善PLA的加工性能提供一定的实验及理论依据。

关键词: 聚乳酸; 纳米纤维素; 乙酰化改性; 动态热力学分析

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)07-0028-05

Preparation and Performance of Poly(Lactic Acid)/Modified Cellulose Nanocrystal Composite Materials

YU Qiu-yan, YAN Ling-zhi, LIU Xiang, FU Tian-xiang, ZHANG Ping, GAO De
(Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

ABSTRACT: In this paper, cellulose nanocrystal (NCC) was acetylated modified by acetic acid, perchloric acid and acetic anhydride. Then polylactic acid/modified NCC (mNCC) composite materials were prepared by solution casting. The transparency and light transmittance of composite materials were studied through UV visible spectrophotometer. The morphology of mNCC in composite materials was observed by FE-SEM electron microscopy. Dynamic thermodynamic analysis was carried out by Dynamic Mechanical Analyzer. The results showed that compared to NCC, mNCC had better dispersion in PLA matrices when the content of mNcc was less than 4%. The nano-particles tended to aggregate with further increase of mNcc content. The storage modulus of composite materials was improved with the increasing mNCC content and the existence of mNCC nearly had no influence on glass transition temperature. This study provides certain experimental and theoretical reference for the improvement of the processing performance of PLA.

KEY WORDS: poly(lactic acid); cellulose nanocrystal; acetylated modification; thermodynamic analysis

纳米纤维素源于纤维素,是长度约为几十到几百纳米的棒状超细微纤维^[1],因其具有长径比大、强度高、纯度高、优异性能,又具有生物材料的轻质、可降解、生物相容及可再生等特性,使其在高性能复合材

料中显示出巨大的应用前景,尤其是作为复合材料的增强相,它显现出了卓越的特性^[2]。Wu等^[3]将纳米纤维素加入聚氨酯基质中,成功制备出高强度的纳米复合材料,与未添加的相比,加入纳米纤维素的复合材

收稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(201313022009); 宁波市自然科学基金(2012A610085); 浙江省青年基金(LQ13E030003)

作者简介: 俞秋燕(1992—),女,浙江丽水人,浙江大学宁波理工学院本科生,主攻包装工程。

通讯作者: 张萍(1979—),女,山东淄博人,博士,浙江大学宁波理工学院副教授,主要研究方向为生物质聚合物和绿色包装材料。

料在力学性能上有明显提高。Li等^[4]制备出纳米纤维素/环氧树脂复合材料,发现其动力学性能得到改善,这是因为纳米纤维素在纤维表面和聚合物链之间由氢键形成网络体系。纳米纤维素表面羟基数目多,相互之间易形成氢键,使得纳米纤维素在聚合物基体中难以分散,因此改善纳米纤维素在聚合物基体中的分散性成为研究的重点。目前主要有3种方法改善纳米纤维素在聚合物基体中的分散性:通过向含有纳米纤维素的聚合物复合材料中加入相容剂,通常使用聚乙二醇等水溶性聚合物作为相容剂,以提高纳米纤维素在聚合物基体中的分散性,但是该方法要求相容剂与聚合物基体之间要有良好的相容性,聚乙二醇等的加入也可能引起聚合物复合材料性能的下降,无法体现纳米纤维素的增强作用;通过把纳米纤维素接枝到纳米纤维素表面的方法,通过将纳米纤维素与聚合物单体混合,然后引发单体聚合的方法,使聚合物接枝到纳米纤维素表面,然后将接枝后的纳米纤维素再与聚合物基体共混,改善纳米纤维素的分散性能,该方法涉及纳米纤维素在聚合单体中的分散、聚合物接枝与自聚的竞争等关系,对聚合物基体的种类以及实验方法等要求很高^[5];通过对纳米纤维素进行改性,如通过乙酸酯化反应、醋酸酐乙酰化、气相酯化反应等方法^[6-8]提高纳米纤维素的亲油性,提高其与聚合物的相容性,但改性的同时,改性剂会使纳米纤维内部的晶体解离,从而减小纳米纤维素的长径比,降低纳米纤维素对聚合物的增强作用,因此用这种方法对纳米纤维素进行表面改性,并进一步探索其对聚合物的改性作用具有很大研究价值。

聚乳酸(PLA)是一种以玉米淀粉等可再生资源为起始原料的高分子材料,使用后可降解为乳酸,最终分解为二氧化碳和水,因此PLA具有可生物降解性和植物来源性两大特点^[9]。随着环保要求以及PLA成本的下降,近年来PLA的应用越来越广泛。由于PLA熔体强度低,加工性能差,给PLA的工业化带来很大的技术难度。这里选择改性纳米纤维素对PLA进行改性,以改善PLA的加工性能,并且得到的复合材料属于完全的生物基材料,废弃后可以完全生物降解。笔者所在项目组已经成功得到仅表面改性的纳米纤维素^[10],这里采用改性纳米纤维素(mNCC)为增强相,PLA为基体,利用溶液浇铸法制得可降解的PLA/mNCC复合材料;通过场发射扫描电镜、紫外可见分光光度计等研究mNCC在PLA基体中的分散性能,并通过DMA分析改性纳米纤维素对复合材料粘弹性能的影响,为改善PLA的加工性能提供一定的

实验及理论依据。

1 实验

1.1 原料和仪器

原料:纳米纤维素(NCC),白色固体,北京纳米纤维素技术研发中心;乙酸酐($C_4H_6O_3$),分析纯,国药集团化工试剂有限公司;乙酸(CH_3COOH),分析纯,国药集团化工试剂有限公司;甲苯(C_7H_8),分析纯,国药集团化工试剂有限公司;高氯酸($HClO_4$),分析纯,上海金鹿化工有限公司;乙醇(C_2H_6O),分析纯,国药集团化工试剂有限公司;丙酮(C_3H_6O),分析纯,杭州双林化工试剂厂;二氯甲烷(CH_2Cl_2),分析纯,国药集团化工试剂有限公司;聚乳酸(PLA),2003D,美国 Nature Works公司。

仪器:TGL-16L型高速离心机(中国上海安亭科学仪器厂)、DF-101F型磁力搅拌器(中国金坛市岸头国瑞实验仪器厂)、FS-600型超声波处理器(中国上海生析超声仪器有限公司)、PL203型电子天平(中国上海双旭电子有限公司)、TX-FD-1型冷冻干燥机(中国上海天下仪器有限公司)、S-4800型场发射扫描电镜(日本Hitachi公司)、Lambda950型紫外可见分光光度计(美国)、DMA Q800型动态热机械分析仪(美国TA公司)。

1.2 实验步骤

1.2.1 改性纳米纤维素的制备

取1 g干燥的NCC在25 mL甲苯中超声处理10 min(冰水浴,每5 min换冰水一次),然后将其放在磁力搅拌器上,依次加入20 mL乙酸,0.1 mL高氯酸,7 mL乙酸酐,在室温条件下搅拌反应1 h。将其慢慢倒入200 mL的乙醇溶液中,会有白色絮状沉淀出现,随后用塑料滴管移入离心管中,放入离心机中进行离心,除去上层清液,再继续加入乙醇至离心管中,充分搅拌后离心,再次除去上层清液,如此反复3次(每次离心时间为5 min,转速为12000 r/min)。用蒸馏水洗涤样品,离心除去上层清液,如此反复3次,最后得到改性的纳米纤维素水溶液。将其放入冷冻干燥箱中冷冻干燥48 h,得到白色的固体粉末,即乙酸酐改性的纳米纤维素,记做mNCC^[11-12]。改性纳米纤维素的TEM图见图1,由图1得知改性后对纳米纤维素的纳米级别没有太大影响。

1.2.2 聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料的制备

将得到的mNCC水溶液用离心法对其进行溶液置

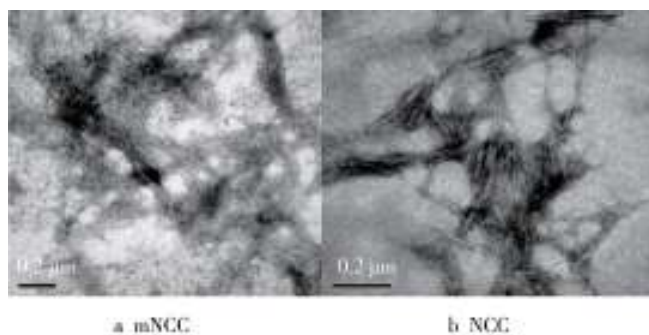


图1 乙酰化改性前后纳米纤维素的TEM图

Fig.1 TEM images of mNCC and NCC

换,先置换到丙酮中,再置换到二氯甲烷中,得到mNCC的二氯甲烷溶液,加入二氯甲烷直至溶液达到500 mL。将得到的mNCC二氯甲烷溶液在冰水浴中超声15 min。将其置于磁力搅拌器上,搅拌的同时将聚乳酸溶于mNCC二氯甲烷溶液,待其完全溶解,再次超声5 min。用保鲜膜覆盖烧杯口,用剪刀戳出足够的泄压孔后放入真空干燥箱中真空脱泡,至溶液减少至300 mL时结束脱泡。取出样品,将其均匀流延在聚四氟乙烯板上,用平滑的尺刮膜,室温下放置10~12 h,蒸发溶剂二氯甲烷,再放入真空干燥箱(60 ℃)中进行干燥处理,除去剩余的二氯甲烷^[3]。将干燥后的膜剪成小片,放到模具内用热压机(温度150 ℃,加压30 MPa,持续5 min)压片成长为100 mm,宽为100 mm,厚为1 mm的样品。聚乳酸/纳米纤维素复合材料(PLA/NCC)的制备方法则是将上述步骤中的改性纳米纤维素置换为纳米纤维素。

按上述步骤分别制备改性纳米纤维素及纳米纤维素质量分数为2%,4%,6%和8%的聚乳酸纳米复合材料,分别记作PLA-mN2, PLA-mN4, PLA-mN6, PLA-mN8, PLA-N2, PLA-N4, PLA-N6, PLA-N8。

1.3 测试与表征方法

1.3.1 透明性

采用Lambda950型紫外可见分光光度计对聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料进行透明性测试。将样品裁切成10 mm × 10 mm × 1 mm,擦拭样品表面保持其干净,置于样品架上,测试其对波长从200~800 nm的透光率。

1.3.2 场发射扫描电镜

采用场发射扫描电镜(型号S-4800)对聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料的截面形貌进行观察,其加速电压为5 kV。将样品裁切成一定的大小,经液氮淬冷,待其脆性断裂后,置于铜平台的导电胶

上,对表面进行喷金(铂金)处理后放入样品室进行观察。

1.3.3 动态热机械分析

采用动态热机械分析仪(型号DMA Q800),测试频率为10 Hz,温度为-50~100 ℃,升温速率是3 ℃/min,采用样品尺寸为30 mm × 5 mm,厚度约为1 mm。

2 结果与讨论

2.1 表面乙酰化改性对PLA/mNCC复合材料透明性的影响

聚乳酸纳米复合材料的透明性通过将各个组分的样品放置在一起作对比。未添加纳米纤维素的样品为透明的塑料片,而随着纳米纤维素加入量的增加,透明性逐渐减弱,质量分数为8%的复合材料透明性最差,且所有材料均有一定程度的发黄现象,说明在加热压片时纳米纤维素发生了一定的热降解^[14]。另外,在质量比相同的情况下,经过表面乙酰化改性的纳米纤维素/聚乳酸复合材料比未改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的透明性相对更好,当纳米纤维素含量高时,透明性的差别更为明显。这从另一方面说明了纳米纤维素在经过表面乙酰化改性后,其表面极性有一定程度的减弱,疏水性相对增强,从而在聚乳酸中不易团聚,分散性有所增强。

纯PLA和质量分数为4%的聚乳酸纳米复合材料在波长200~800 nm下的透光率见图2,可知纯PLA的透光率达到90%以上,透明性非常好,而PLA/mNCC复合材料(4%)的透光率仅为80%左右,PLA/NCC复合材料(4%)的透光率则下降到70%左右,在纳米纤维素含量相同的情况下,PLA/mNCC比PLA/NCC复合材料有更好的透明性。纯PLA和各不同含量的聚乳酸纳米复合材料在波长600 nm下的透光率见表1,可知随着纳米纤维素含量的增加,其在波长600 nm下的透光率逐渐下降,透明性降低。与同纳米纤维素含量的PLA/mNCC和PLA/NCC复合材料相比,可以发现PLA/mNCC比PLA/NCC复合材料的透光率更大,透明性更好。当纳米纤维素含量达到较高水平时,PLA/mNCC和PLA/NCC复合材料的透光率差距更大。这也同样说明了纳米纤维素在经过表面乙酰化改性后,其表面极性有一定程度的减弱,疏水性相对增强,从而在聚乳酸中不易团聚,分散性有所增强。

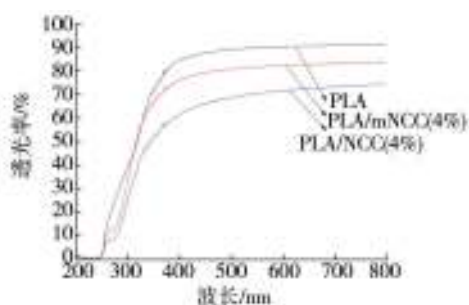


图2 聚乳酸纳米复合材料的透光率

Fig.2 The light transmittance of the PLA/NCC composite materials

表1 聚乳酸纳米复合材料在波长600 nm下的透光率

Tab.1 The transmittance of nanocomposites at 600 nm

纳米纤维素质 量分数/%	透光率/%	
	PLA/mNCC	PLA/NCC
0	90.41	90.41
2	85.26	81.54
4	83.04	72.18
6	76.32	59.14
8	68.03	54.71

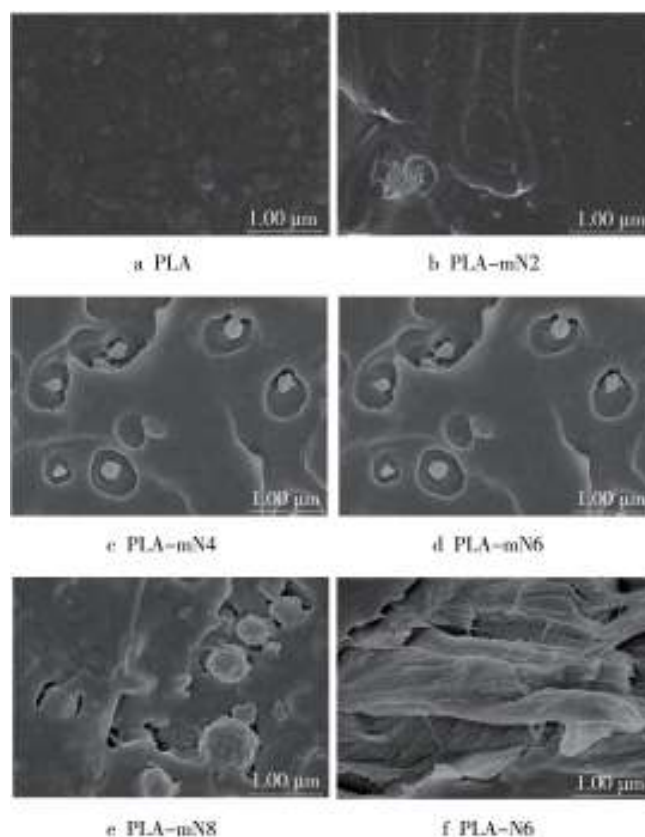


图3 聚乳酸纳米复合材料的FE-SEM断面形貌

Fig.3 FE-SEM images of PLA/mNCC

2.2 表面乙酰化改性对PLA复合材料分散性的影响

通过场发射扫描电镜(FE-SEM)对PLA/mNCC复合材料的断面进行观察,见图3。纯PLA材料的断面平整光滑,与其他改性复合材料区别明显。由图3可知,mNCC在聚乳酸中分散均匀,随着mNCC含量增大,mNCC在聚乳酸中的相对尺寸增大,说明尽管对NCC表面进行乙酰化改性,但当mNCC含量较大时,仍有微量团聚发生^[15]。

2.3 聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料的动态热力学分析

PLA/mNCC复合材料的动态热力学分析结果见图4,图4a为改性纳米纤维素对复合材料储能模量的影响^[16-17]。由图4可知,当温度低于45℃时,聚乳酸纳米复合材料的储能模量比纯聚乳酸材料大很多,并且随着纳米纤维素含量的增大,储能模量越大。这说明刚性纳米粒子mNCC在聚乳酸中分散性良好,随着mNCC含量的增加,分散在PLA中的mNCC在一定程度上阻碍了聚乳酸的大分子链运动。随着温度升高,聚乳酸及其纳米复合材料的储能模量在45~70℃显著降低,这是由于聚乳酸发生玻璃化转变。另外,结晶的纳米纤维素对复合体系可以起到诱导结晶作用,这也在一定程度上影响了储能模量。

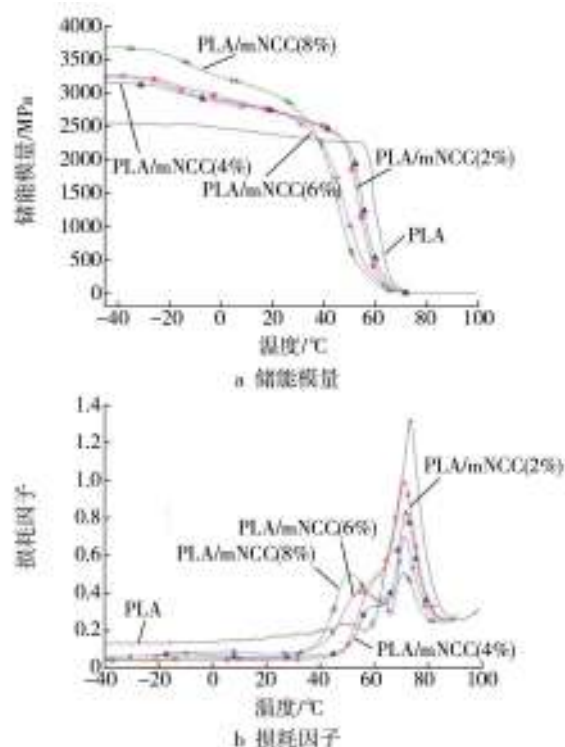


图4 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的动态力学分析

Fig.4 The DMA of PLA/mNCC

图4b为改性纳米纤维素含量对PLA/mNCC复合

材料损耗因子的影响,可知,纯PLA的曲线只有一个转变峰,随着改性纳米纤维素的加入,逐渐出现越来越明显的双峰,说明改性纳米纤维素的加入对聚乳酸有诱导结晶的作用^[18]。不同mNCC含量的复合材料的玻璃化转变温度没有明显变化,说明改性纳米纤维素对玻璃化转变温度影响不大。

3 结语

以PLA为基体,mNCC为增强相,用溶液浇铸法制得可降解的PLA/mNCC复合材料。

1) 由透光率测试可得,mNCC相比NCC在PLA基体中的分散性更好,制得的复合材料更加透明。

2) 由场发射扫描电镜可得,当mNCC质量分数小于4%时,可较均匀地分散在聚乳酸基体中,但随着mNCC含量的增加,团聚现象越明显。

3) 由动态热机械分析可得,PLA/mNCC复合材料的储能模量随着改性纳米纤维素含量的增加而提高,但是改性纳米纤维素的加入对材料玻璃化转变温度的影响非常小。

参考文献:

- [1] MIRIAM M, BORSALI R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(7): 771—787.
- [2] LI M, LI D, DENG Q, et al. Preparation and Study on Nano-fibers/PLA Composites[J]. *China Plastics Industry*, 2012(7): 6.
- [3] WU Q, HENRIKSSON M, LIU X, et al. A High Strength Nanocomposite Based on Microcrystalline Cellulose and Polyurethane[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(12): 3687—3692.
- [4] LI Q, ZHOU J, ZHANG L. Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers[J]. *Polymer Physics*, 2009, 47(11): 1069—1077.
- [5] DONG H, XU Q, LI Y, et al. The Synthesis of Biodegradable Graft Copolymer Cellulose-Graft-Poly (L-lactide) and the Study of Its Controlled Drug Release[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2008, 66(1): 26—33.
- [6] RODIONOVA G, HOFF B, LENES M, et al. Gas-phase Esterification of Microfibrillated Cellulose (MFC) Films[J]. *Cellulose*, 2013, 20(3): 1167—1174.
- [7] LEE K, QUERO F, BLAKER J J, et al. Surface Only Modification of Bacterial Cellulose Nanofibres with Organic Acids[J]. *Cellulose*, 2011, 18(3): 595—605.
- [8] RODIONOVA G, LENES M. Surface Chemical Modification of Microfibrillated Cellulose: Improvement of Barrier Properties for Packaging Applications[J]. *Cellulose*, 2011, 18(1): 127—134.
- [9] JACOBSEN S, FRITZ H, DEG E P, et al. Polylactide (PLA): a New Way of Production[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1999, 39(7): 1311—1319.
- [10] 陈丹. 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备及超临界CO₂发泡研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2015.
CHEN Dan. Preparation and Supercritical CO₂ Foaming of Modified NCC/PLA Composites[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.
- [11] 郭婷,刘雄. 纳米纤维素的改性及其在复合材料中的应用进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(3): 285—289.
GUO Ting, LIU Xiong. Surface Modification of Cellulose Nanocrystals and Its Reinforcing Function in Composite Materials[J]. *Food Science*, 2014, 35(3): 285—289.
- [12] PENG B L, DHAR N, LIU H L, et al. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and Its Derivatives: A Nanotechnology Perspective[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011(5): 1191—1206.
- [13] SATO Y, TAKIKAWA T, TAKISHIMA S, et al. Solubilities and Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide in Poly (Vinyl Acetate) and Polystyrene[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 19(2): 187—198.
- [14] TAI H, MATHER M, HOWARD D, et al. Control of Pore Size and Structure of Tissue Engineering Scaffolds Produced by Supercritical Fluid Processing[J]. *European Cells & Materials*, 2007, 14(1): 64—76.
- [15] MUTH O, HIRTH T, VOGEL H. Investigation of Sorption and Diffusion of Supercritical Carbon Dioxide into Poly (Vinyl Chloride) [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 19(3): 299—306.
- [16] KOWALCZYK M, PIORKOWSKA E, KULPINSKI P, et al. Mechanical and Thermal Properties of PLA Composites with Cellulose Nanofibers and Standard Size Fibers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(10): 1509—1514.
- [17] CHO S Y, PARK H H, YUN Y S, et al. Influence of Cellulose Nanofibers on the Morphology and Physical Properties of Poly (Lactic Acid) Foaming by Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Macromolecular Research*, 2013, 21(5): 529—533.
- [18] 古菊,林路,罗远芳,等. 纳米微晶纤维素对炭黑补强天然橡胶力学性能和动态性能的影响[J]. *高分子学报*, 2012(8): 852—860.
GU Ju, LIN Lu, LUO Yuan-fang, et al. The Effects of Nanocrystalline Cellulose in the Mechanical and Dynamic Properties of Natural Rubber Reinforced by Carbon Black[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(8): 852—860.